

CHUYÊN ĐỀ 21: SƠ LƯỢC VỀ DÃY KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP THỨ NHẤT

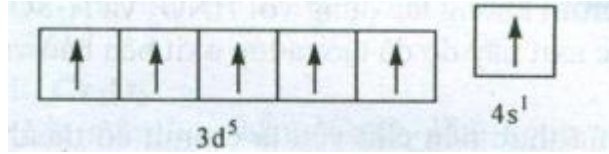
Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. CHROMIUM VÀ HỢP CHẤT CỦA CHROMIUM

1. Chromium

Chromium có cấu tạo mạng tinh thể lập phương tâm khối.

Cấu hình electron: $\text{Cr}(Z = 24): [\text{Ar}]3d^5 4s^1$



Chromium là nguyên tố nhóm d, ở trạng thái cơ bản có 6 electron độc thân. Trong các hợp chất, Chromium có số oxi hoá biến đổi từ +1 đến +6. Phổ biến hơn cả là số oxi hoá +2, +3, +6.

Chromium là kim loại cứng nhất trong tất cả các kim loại.

Thế điện cực chuẩn:

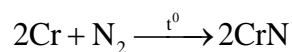
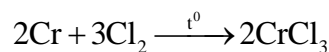
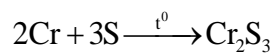
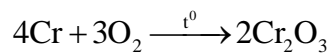
Al^{3+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	2H^+	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Al	Cr	Zn	Cr	Fe	Cr^{2+}	Ni	Sn	Pb	H_2	
E^0 (V):	-1,66	-0,91	-0,76	-0,74	-0,44	-0,40	-0,26	-0,14	-0,13	0,00

Bán kính: $r_{\text{Cr}} = 0,13(\text{nm}) > r_{\text{Cr}^{2+}} = 0,084(\text{nm}) > r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,069(\text{nm})$

a) Tính chất hóa học

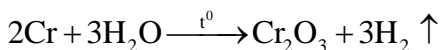
• Tác dụng với phi kim

Giống như kim loại Al, ở nhiệt độ thường trong không khí, kim loại Chromium tạo màng mỏng Cr_2O_3 có cấu tạo mịn, đặc chắc và bền vững bảo vệ. Ở nhiệt độ cao, Chromium khử được nhiều phi kim. *Thí dụ:*



• Tác dụng với nước

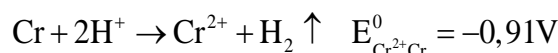
$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74\text{V} < E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41\text{V}(\text{pH} = 7)$ nên Cr có thể khử được H_2O . Tuy nhiên trong thực tế Chromium không tác dụng được với nước ở nhiệt thường do có màng oxide bảo vệ. Khi nung đến nhiệt độ nóng đỏ, Chromium khử được nước tạo ra khí H_2 .



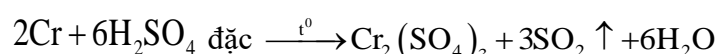
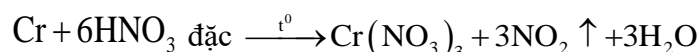
Khác với Al thì Cr **không tan** trong dung dịch kiềm.

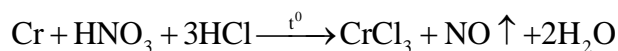
• Tác dụng với acid

Trong dung dịch loãng nóng, màng oxide bị phá hủy, Chromium khử được H^+ tạo ra muối Cr (II) màu xanh lam và khí H_2 .



Với acid có tính oxi hóa mạnh thì Chromium bị oxi hoá thành muối Cr(III)



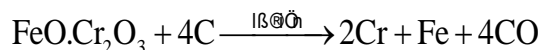


Tương tự như Al, Chromium không tác dụng với HNO_3 và H_2SO_4 đặc, nguội mà bị “thụ động hoá” bởi các acid này do đã tạo ra lớp oxide bền bảo vệ bề mặt Chromium.

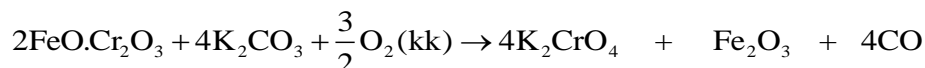
b) Sản xuất

Quặng Chromium có ý nghĩa thực tiễn chủ yếu là Chromite có thành phần $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ hay FeCr_2O_4 (lẫn một ít Al_2O_3 và SiO_2). Nước ta có mỏ Chromite lớn ở Cổ Định (Nghệ An - Thanh Hoá).

Từ quặng người ta không luyện ra chromium nguyên chất mà luyện ra ferrochrome là một trong những hợp kim quan trọng nhất của Iron chứa trên 60% Chromium.

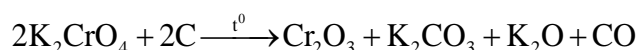


Muốn điều chế Chromium nguyên chất, người ta nung quặng Chromite với K_2CO_3 trong không khí ở nhiệt độ cao.

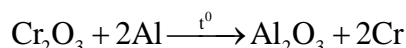


tan trong nước không tan

K_2CrO_4 dễ hoà tan trong nước còn Fe_2O_3 thì không tan nên được tách ra. Khử K_2CrO_4 thành Cr_2O_3 bằng carbon.

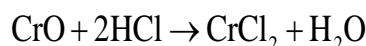


Cuối cùng dùng phương pháp nhiệt nhôm để khử Cr_2O_3 .

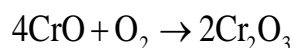


2. Chromium (II) oxide, CrO.

CrO là một base oxide, tác dụng với dung dịch HCl, H_2SO_4 loãng tạo thành muối Chromium(II):

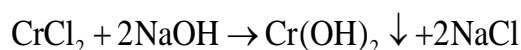


CrO có tính khử, trong không khí dễ bị oxygen hoá thành Cr_2O_3 .

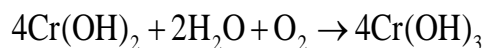


3. Chromium (II) hydroxide, Cr(OH)₂

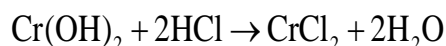
Cr(OH)_2 là một chất rắn màu Gold, không tan trong nước, được điều chế bằng phản ứng (môi trường không có không khí):



Cr(OH)_2 có tính khử, trong không khí Cr(OH)_2 dễ bị oxi hoá thành Cr(OH)_3 :

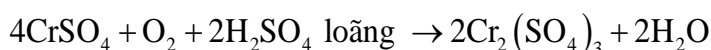
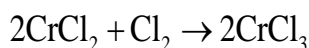


Cr(OH)_2 là một base, tác dụng với dung dịch acid tạo thành muối Chromium(II):

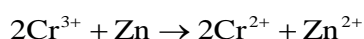


4. Muối Chromium (II)

Muối Chromium (II) có tính khử mạnh. *Thí dụ:*



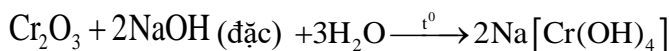
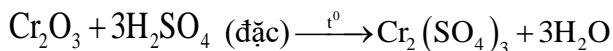
Trong phòng thí nghiệm, để điều chế muối Chromium (II), cho Zn tác dụng với muối Chromium (III) trong môi trường acid. Điều kiện cần thiết của phản ứng là dòng hydrogen thoát ra liên tục, tránh oxygen tiếp xúc với muối Chromium (II).



5. Chromium (III) oxide, Cr₂O₃

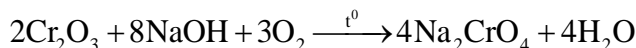
Cr₂O₃ là chất bột màu lục thẫm. Cr₂O₃ khó nóng chảy và cứng như Al₂O₃.

Cr₂O₃ không tan trong nước. Nó có tính chất lưỡng tính, tan trong dung dịch acid và base đặc.

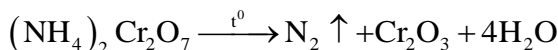


Sodium tetrahydroxycromate (III)

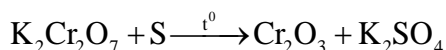
Khi nung với kiềm trong không khí hoặc với chất oxi hoá khác như KNO₃ tạo ra chromate.



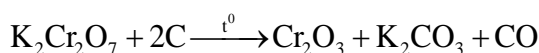
Điều chế trong phòng thí nghiệm, nhiệt phân muối ammonium dichromate (hay hỗn hợp K₂Cr₂O₇ + NH₄Cl)



Trong công nghiệp:



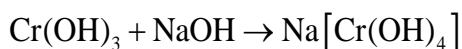
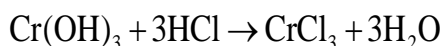
Hoặc:



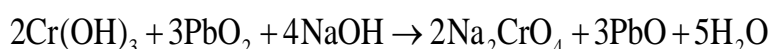
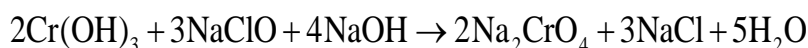
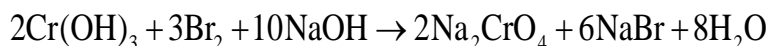
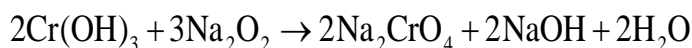
Cr₂O₃ được dùng để tạo màu lục cho đồ sứ, đồ thuỷ tinh.

6. Chromium (II) hydroxide, Cr(OH)₃

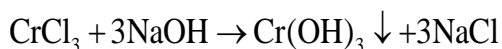
Cr(OH)₃ là một chất kết tủa keo, màu lục xám, không tan trong nước. Chất này có tính lưỡng tính như Al(OH)₃:



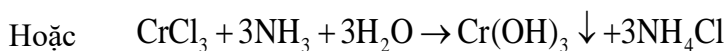
Cr(OH)₃ cũng bị oxi hoá tạo ra chromate màu Gold khi tác dụng với Na₂O₂, Br₂ trong dung dịch kiềm, bột tẩy, nước Gia - ven, PbO₂ ...



Cr(OH)₃ được điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa muối chromium (III) với dung dịch base:

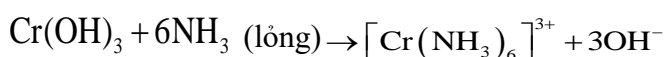


(thiếu)



(thiếu)

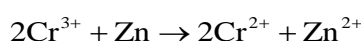
Nếu NH₃ dư thì tạo ion phức hexaamminechromium(III) [Cr(NH₃)₆]³⁺



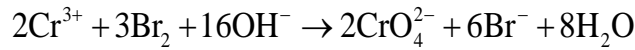
7. Muối Chromium (III)

Muối Chromium (III), kết tinh dạng tinh thể hydrat, có màu. Muối Chromium (III) có tính oxi hoá và tính khử.

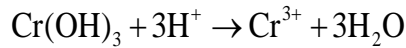
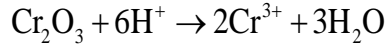
Trong môi trường acid, muối Chromium (III) có tính oxi hoá và dễ bị những chất khử như Zn khử thành muối Chromium (II).



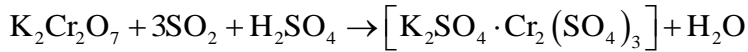
Trong môi trường kiềm, muối Chromium (III) có tính khử và bị những chất oxi hoá mạnh oxi hoá thành muối Chromium (IV).



Muối Chromium (III) được điều chế bằng cách cho Cr_2O_3 hay $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tác dụng với dung dịch acid.

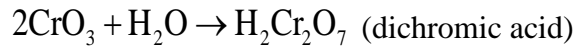


Muối Chromium (III) có ý nghĩa quan trọng trong thực tế là muối sulfate kép Chromium - Potassium hay phèn Chromium-Potassium $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (viết gọn là $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Phèn Chromium - Potassium có màu xanh tím, được dùng để làm chất cảm màu trong ngành nhuộm vải. Phèn Chromium - Potassium được điều chế bằng cách khử $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong dung dịch đã được acid hoá bằng H_2SO_4 . Tác nhân khử tốt nhất là SO_2 hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.



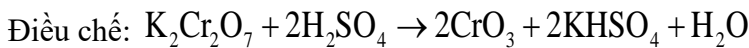
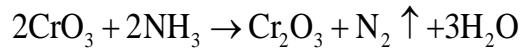
8. Chromium (VI) oxide, CrO_3

CrO_3 là một chất rắn, tinh thể màu đỏ thẫm. Là một oxide acid, CrO_3 rất dễ tan trong nước tạo ra hỗn hợp các chromic acid và dichromic acid



Các acid này chỉ tồn tại trong dung dịch, không tách ra được ở dạng tự do.

CrO_3 có tính oxi hóa rất mạnh. Một số chất vô cơ và hữu cơ như S, P, C, NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bốc cháy khi tiếp xúc với CrO_3 , Copper thời CrO_3 bị khử thành Cr_2O_3 . *Thí dụ:*

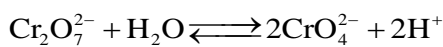


9. Muối chromate và dichromate

Muối chromate (CrO_4^{2-}) và dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) là những hợp chất bền hơn nhiều so với chromic acid và dichromic acid.

Muối chromate và dichromate của kim loại kiềm tan trong nước. BaCrO_4 và PbCrO_4 kết tủa màu Gold.

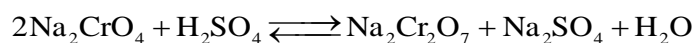
Giữa ion CrO_4^{2-} và ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, trong nước có cân bằng:



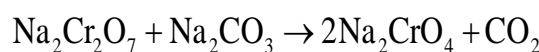
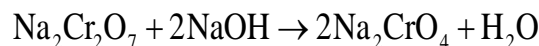
(màu da cam) (màu Gold)

Do đó:

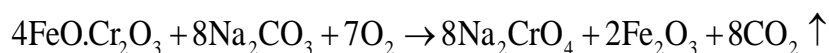
* Trong môi trường acid, cân bằng chuyển dời theo chiều nghịch, tạo thành dichromate màu da cam:



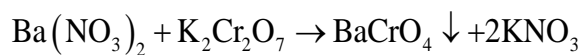
* Trong môi trường base, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, tạo thành chromate có màu Gold:



Trong công nghiệp thì Na_2CrO_4 được điều chế bằng cách nung hỗn hợp gồm $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ với Na_2CO_3 trong không khí.



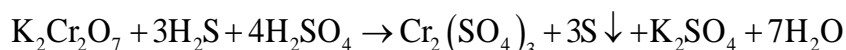
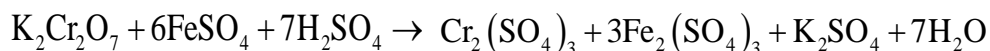
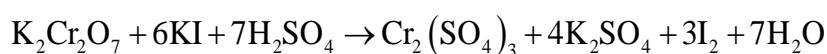
Dung dịch muối Ba^{2+} tác dụng với dung dịch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sẽ tạo kết tủa màu Gold BaCrO_4 :



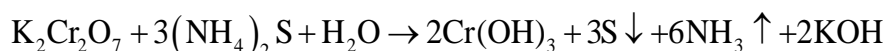
(màu Gold)

Các muối chromate và dichromate đều là những chất oxygen hóa mạnh

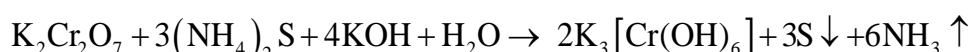
• Trong môi trường acid, muối Chromium (VI) bị khử thành muối Chromium (III):



• Trong môi trường trung tính tạo ra $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



• Trong môi trường kiềm tạo ra ion phức $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



II. IRON VÀ HỢP CHẤT CỦA IRON

1. Iron, Fe

Iron là nguyên tố d, có cấu hình electron viết gọn là $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$.

Trong hợp chất, Fe có số oxygen hoá +2 hoặc +3.

Tuỳ vào nhiệt độ, kim loại Iron có thể tồn tại ở các mạng lưới tinh thể lập phương tâm khối (Fe α) hoặc lập phương tâm diện (Fe γ).

Iron có tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, đặc biệt là có tính nhiễm từ.

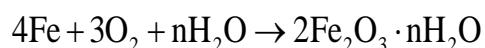
a) Tính chất hoá học

Tính chất hoá học cơ bản của Iron là tính khử trung bình.

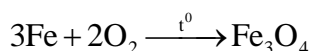


• Tác dụng với phi kim

Khi đun nóng trong không khí khô $150 - 200^\circ\text{C}$, Iron bị oxi hóa tạo màng mỏng ngăn sự oxi hóa sâu hơn. Tuy nhiên trong không khí ẩm Iron bị gỉ dễ dàng theo phương trình:

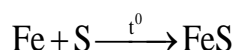
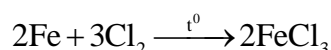


Đốt cháy Iron trong oxygen sẽ tạo ra ferrous ferric oxide.



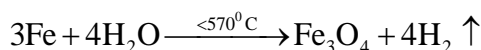
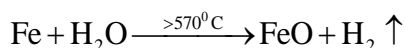
Nếu dùng dư O_2 thì: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

Iron tác dụng được với các phi kim khác như Cl_2 , S, ... khi đun nóng.



• Tác dụng với nước

Iron chỉ tác dụng với H_2O ở nhiệt độ cao:



• Tác dụng với acid

Iron tác dụng với dung dịch HCl và H_2SO_4 loãng tạo ra muối Fe^{2+}

